

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—168357

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 27/26
27/46

識別記号

庁内整理番号
M 7363—2G
A 7363—2G

④ 公開 昭和59年(1984) 9月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 固体電解質酸素センサーの劣化検出方法

① 特 願 昭58—42826

② 出 願 昭58(1983) 3月15日

⑦ 発 明 者 中沢光博
東京都江東区木場一丁目5番1
号藤倉電線株式会社内

⑦ 発 明 者 小山内裕
東京都江東区木場一丁目5番1
号藤倉電線株式会社内

⑦ 発 明 者 磯野吉哉
東京都江東区木場一丁目5番1

号藤倉電線株式会社内

⑦ 発 明 者 浅田昭良
東京都江東区木場一丁目5番1
号藤倉電線株式会社内

⑦ 発 明 者 福田昭
東京都江東区木場一丁目5番1
号藤倉電線株式会社内

⑦ 出 願 人 藤倉電線株式会社
東京都江東区木場1丁目5番1
号

⑦ 代 理 人 弁理士 竹内守

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質酸素センサーの劣化検出方法

2. 特許請求の範囲

1. 酸素イオン伝導性固体電解質に形成されている一対の電極間に一定の電流を通電し、該電極間の電位差変動を微分処理し、該微分処理後のパルス信号波高値を弁別処理しさらに該弁別処理によって該パルス波高値の低下を検出することを特徴とする固体電解質酸素センサーの劣化検出方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固体電解質酸素センサーの劣化検出方法に関するものである。

酸素拡散量を律速する多孔質体あるいは拡散孔を有するカプセルを一面に設けた酸素イオン伝導性固体電解質体に通電し、酸素を移送させその時の電圧電流特性又は時間電圧特性から気中の酸素濃度を測定する方式、すなわちポンピング方式の酸素センサーは酸素濃度既知の基準気体を必要とせず、電解液中の化学反応を利用したガルバニ電

池方式のものと比較して長寿命でもあるため、最近各種の型式が提案されてきている。

第一図には上記方式の一実施例である両面に一対の電極面が形成されている固体電解質1に拡散孔4を有するカプセル2を被冠したポンピング方式酸素センサーの概略断面図を示した。この電極間に定電流源3から一定電流を通電すると、カプセルの内部空間C中の酸素は酸素イオンとなり固体電解質中を移送され内部空間Cから除去される。そして移送される酸素量が拡散孔4によって律速される状態になると電極間の電位差は急上昇する。第2図はこの模様を表わしたグラフであって時間T₁は電圧平坦部分が主に固体電解質の内部抵抗によって電圧の大きさが決まる時間である。電圧の二番目の立上がり部分5はあらかじめ存在するカプセル内部の酸素量がほぼ除去されたことを示す部分であり、時間T₁を測定することによって酸素濃度を知ることができる。

さて固体電解質酸素センサーは比較的長寿命ではあるが長期間使用する場合には内部インピーダ

ンスの増加に注意せねばならぬ。この増加要因としては電解質微粒子の立方晶から正方晶、単斜晶への相転移によるイオン伝導性の自然劣化、電解質微粒子と電極間の界面抵抗の増加、あるいは電極の触媒能劣化が考えられる。

そしてこの結果前記第^(c)図のポンピング電圧波形は初期よりも大幅に変形し、測定結果 T_1 は大きな誤差を含むようになってくる。また酸素濃度測定は人命にかかわることもあるため高い信頼性が要求されており、酸素センサー全体のチェックも含め内部インピーダンスを定期的にチェックすることが望ましい。この内部インピーダンスを測定するには交流を印加するわけであるが、実際には固体電解質面に内部インピーダンス測定用の電極を酸素濃度測定用の電極とは全く別にあるいは一面を共通に形成しておき、直流を印加し内部抵抗を測定する方法が一般的である。

また前記の電極を全く共通にして時分割的に内部抵抗測定と酸素濃度測定をすることも測定間隔を十分にあげれば可能である。

の度合)あるいは酸素拡散抵抗の大きさによって大幅に左右されることに着目したものであって、ポンピング電圧波形を微分処理し、これによって得られるパルス波高値を弁別処理することにより劣化程度を検出する発想に基づいている。

第三図～第五図には以上の現象を具体的に説明するため上段に酸素濃度測定時のポンピング電圧波形下段にその微分処理後に得られるパルス波形を示した。第三図は初期のものであって、第五図に行くに従い時間が経過し劣化が進行してゆく。この図から明白なように電圧波形の立上がり部分の急峻度は劣化が進行するにつれて低下しており、これに供なって高周波成分も減衰してくるわけであるから微分処理後のパルス波高値も低下してくる。そこで一定の参照電圧レベル V_{ref} を設定しておき、測定時間 T_1 の終了を示す第二番目のパルス波高値と比較し弁別処理することによって固体電解質の劣化度合さらには酸素センサー全体の特性劣化検出が可能となるものである。

固体電解質が劣化すると波形が鈍る現象は、固

ところでこのような手段を用いた場合には以下に示される問題が生じる。

(1) 固体電解質の内部抵抗は温度依存性が非常に大きく通常は500℃以上の高温に加熱し活性度を上げねばならない。従って内部抵抗測定時にも一定温度への加熱制御を必要としエネルギー損失が大である。

(2) 内部抵抗測定時に於てもある程度酸素を送る。このため周囲の酸素量が回復するまでの時間が長引くようになり酸素濃度測定間隔が大きくなってしまふ。

本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであり、酸素濃度測定時の電圧波形を処理することによって固体電解質の内部抵抗増大の検出のみならず酸素センサー全体の劣化チェックが簡便に実施可能な劣化検出方法の提供を目的とするものである。

本発明は基本的には酸素濃度測定時の定電流通電状態にあって拡散律速における電圧波形の立上がり部分の急峻度が固体電解質の内部抵抗(劣化

体電解質の内部抵抗が増したため印加電圧が増えるためであり、その結果拡散律速状態とそれ以前の状態の境界が判然としなくなる、また印加電圧が高くなると分極抵抗が次第に増してくる現象も影響していると考えられる。

次に本発明の一実施例について第六図にもとづいて詳細に説明してゆく。

本図には信号処理回路の概略が示されている。

まず外部からの測定開始信号61によってコントローラ・ロジックが組み込まれているコントローラ部62が作動開始をし、定電流源63とタイムカウンタ69をスタートさせる。定電流源63は酸素センサー64に一定電流を通電する。ポンピングが始まると共にタイムカウンタ69はクロック70からのクロックパルスをカウントしポンピング時間 T_1 を計る。酸素センサー電極間の電位差はフィルター部65によって微分処理されるが、このフィルターはR・L・Cによるパッシブな回路でも良いが後の信号処理のし易さあるいは定電流源を含めた信号源インピーダンスを少な

く出来ない時の影響も考慮してアクティブなハイパスフィルター回路構成が好ましい。フィルター部5によって微分処理された信号はコンパレータ部66によって信号の良否が弁別処理される。

コンパレータ部66は参照電圧レベルを複数有しておりパルス波高値のレベル別けが可能ないわゆるウィンド型を用いることによって波高値の値かな低下の検出が簡単にこなえ劣化の兆候を知ることができる。さてここで参照電圧を V_{ref} 、フィルター部からの出力パルス波高値を V_p とすると $V_{ref} < V_p$ の場合は正常動作であって出力信号はコントローラ部62に入力し酸素濃度測定終了となる。

$V_{ref} > V_p$ の場合は劣化異常であって、異常表示部67に異常表示がなされ酸素センサーの劣化あるいは動作不良を知ることができる。

酸素濃度測定終了の場合はタイムカウンタ69にて計数したクロックパルス数を、比率乗算部71によって表示に適した値に換算し、表示部72にて測定された酸素濃度が表示される。

別することによって検知するものであって、通常の濃度測定と同時に内部抵抗増加を含めた酸素センサー全体の特性不良をもチェックすることが可能であるため、極めて信頼性が高く簡便な固体電解質酸素センサーの提供が可能となったものである。

4. 図面の簡単な説明

第一図…ポンピング方式酸素センサーの概略断面図。

第二図…電圧波形を示すグラフ。

第三図～第五図…電圧波形及びその微分処理後のパルス波形を示すグラフ。

第六図…信号処理回路の概略図。

図中 1…固体電解質、2…有孔カプセル、3…定電流源、5…立上がり部分、64…酸素センサー、65…フィルター部、66…コンパレータ部、62…コントローラ部、69…タイムカウンタ。

さてこのように電圧波形を微分処理した後に得られたパルス波高値を弁別処理する結果次に示される利点を生ずる。

(1) 酸素濃度測定時間と内部抵抗測定時間を別々に設ける必要がなく通常の濃度測定と同時に内部抵抗の増大を検出することが可能となるため信頼性が大幅に向上すると共に内部抵抗測定時の加熱電力が不要となる。

(2) 固体電解質に濃度測定用の電極とは別に内部抵抗検出用電極を設ける必要がなくまた回路構成も通常の検出回路に対して単純な回路を付加するのみである。

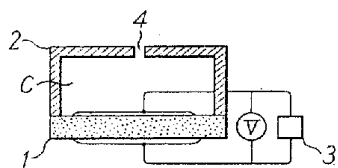
(3) 酸素センサーの温度コントロールの不調、拡散抵抗の変化も検出できる。

(4) 酸素センサーが大幅に劣化し測定値が不良となる以前に参照電圧を適当に設定することにより劣化の兆候を検知することが可能である。

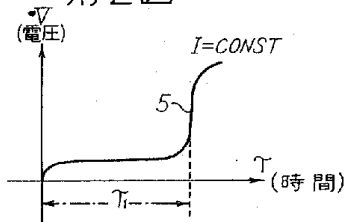
以上説明したように本発明は、酸素センサー固体電解質の内部抵抗増加による劣化を出力電圧波形の微分処理によって得られるパルス波高値を弁

代理人弁理士竹内 守

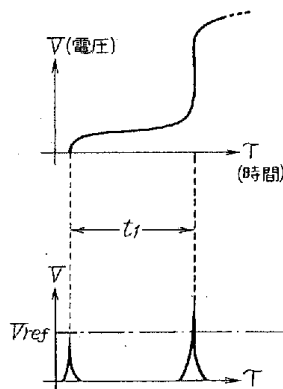
第 1 図



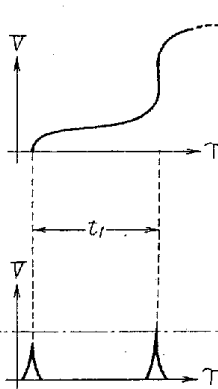
第 2 図



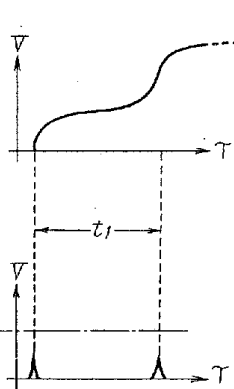
第 3 図



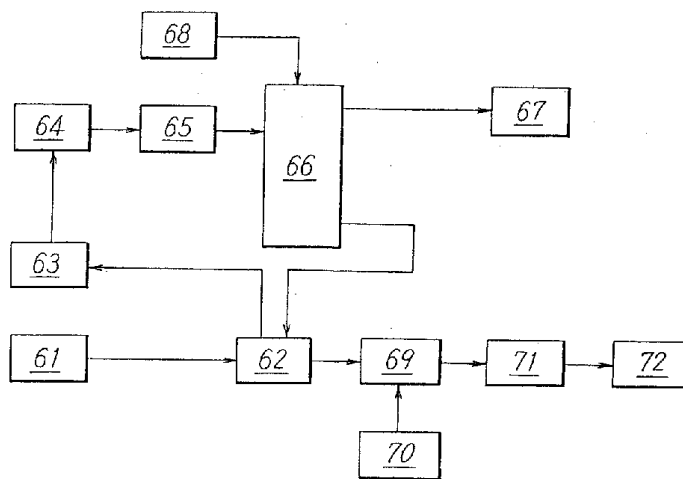
第 4 図



第 5 図



第 6 図



PAT-NO: JP359168357A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59168357 A
TITLE: DETECTION OF DETERIORATION
OF SOLID ELECTROLYTIC OXYGEN
SENSOR
PUBN-DATE: September 22, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAZAWA, MITSUHIRO	
OSANAI, YUTAKA	
ISONO, YOSHIYA	
ASADA, AKIYOSHI	
FUKUDA, AKIRA	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJIKURA LTD	N/A

APPL-NO: JP58042826
APPL-DATE: March 15, 1983

INT-CL (IPC): G01N027/26 , G01N027/46

US-CL-CURRENT: 73/1.03

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate checking of
deterioration of whole oxygen sensor, by

inflicting a predetermined treatment to a voltage wave form at the time of measurement of oxygen concentration.

CONSTITUTION: A constant current electric power source 63 introduces a constant current to an oxygen sensor 64 through a controller 62 by a measurement starting signal 61 from outside and a time counter 69 counts clock pulses delivered from a clock 70 and thus, a pumping time T1 is measured. A filter 65 differentiates a potential difference between electrodes of the oxygen sensor. Its wave-height value signal is compared with a reference voltage by a comparator member 66 and if the wave-height value signal is smaller than the reference voltage, then, the situation is judged to represent an abnormal deterioration and a display warning the abnormality is to be seen on an emergency display member 67 and thus, the deterioration check to the whole oxygen sensor can easily be executed.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio